

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shin YAMAGUCHI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: METHOD FOR BLEACHING TEETH AND BLEACHING AGENT FOR TEETH

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-247008	August 27, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-247008

[ST.10/C]:

[JP2002-247008]

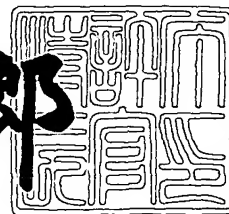
出 願 人
Applicant(s):

株式会社ジーシー
株式会社豊田中央研究所

2003年 6月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3046035

【書類名】 特許願

【整理番号】 GCD1596

【提出日】 平成14年 8月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 A61K 7/20

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都板橋区蓮沼町76番1号 株式会社ジーシー内

 【氏名】 山口 晋

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都板橋区蓮沼町76番1号 株式会社ジーシー内

 【氏名】 関口 敏弘

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都板橋区蓮沼町76番1号 株式会社ジーシー内

 【氏名】 幾島 啓介

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都板橋区蓮沼町76番1号 株式会社ジーシー内

 【氏名】 赤羽 正治

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株
株式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 青木 恒勇

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株
株式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 森川 健志

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株
株式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 大脇 健史

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株
式会社豊田中央研究所内

【氏名】 多賀 康訓

【特許出願人】

【識別番号】 000181217

【氏名又は名称】 株式会社ジーシー

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代理人】

【識別番号】 100070105

【弁理士】

【氏名又は名称】 野間 忠之

【電話番号】 03-3214-2861

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000273

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707600

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 歯牙の漂白方法及び歯牙用漂白剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸窒化チタン粉末を含む溶液を歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づいて歯牙を漂白することを特徴とする歯牙の漂白方法。

【請求項 2】 光として可視光を照射する請求項 1 に記載の歯牙の漂白方法。

【請求項 3】 歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づいて歯牙を漂白するための歯牙用漂白剤であって、酸窒化チタン粉末を含む溶液であることを特徴とする歯牙用漂白剤。

【請求項 4】 酸窒化チタンが、酸化チタン結晶格子中に窒素を含有させた Ti-O-N 構成を有し、可視光領域において光触媒作用を発現する光触媒物質である請求項 3 に記載の歯牙用漂白剤。

【請求項 5】 酸窒化チタンが、その外部表面側に窒素を含まない酸化チタンを有するものである請求項 4 に記載の歯牙用漂白剤。

【請求項 6】 酸窒化チタンが、その表面にセラミックを島状、針状又は網目状に担持したものである請求項 4 に記載の歯牙用漂白剤。

【請求項 7】 酸窒化チタンが、その表面に電荷分離物質が担持されたものである請求項 4 に記載の歯牙用漂白剤。

【請求項 8】 酸窒化チタン粉末を 0.01～5 重量%含む請求項 3 ないし 7 の何れか一項に記載の歯牙用漂白剤。

【請求項 9】 酸窒化チタン粉末の比表面積が $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 3 ないし 8 の何れか一項に記載の歯牙用漂白剤。

【請求項 10】 溶媒が水及び／又はアルコールである請求項 3 ないし 9 の何れか一項に記載の歯牙用漂白剤。

【請求項 11】 アルコールが多価アルコールである請求項 10 に記載の歯牙用漂白剤。

【請求項 12】 更に増粘剤を 0.5～20 重量%含む請求項 3 ないし 11

の何れか一項に記載の歯牙用漂白剤。

【請求項13】 更に過酸化水素を1～20重量%含む請求項3ないし12の何れか一項に記載の歯牙用漂白剤。

【請求項14】 更に過酸化尿素を2～45重量%含む請求項3ないし13の何れか一項に記載の歯牙用漂白剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、歯牙に沈着した色素（歯牙の着色、変色）を光触媒の作用により除去（漂白）する歯牙の漂白方法及びこの歯牙の漂白方法を実施するのに好適な歯牙用漂白剤に関するものである。更に詳細には本発明は、歯牙表面に光触媒活性を有する歯牙用漂白剤を付着させ、当該部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づいて歯牙を漂白することを特徴とする歯牙の漂白方法及び当該漂白方法に有用な光照射により光触媒作用を生ずる酸窒化チタン粉末を含む溶液から成る歯牙用漂白剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般的に歯の白さは美容上重要な要素であると考えられており、若い女性を中心として歯を白くしたいという希望が強く歯牙の漂白を求めるケースが増加している。歯牙の漂白方法としては、過酸化水素水（ H_2O_2 ）を用いた方法が一般的に行われてきた。

【0003】

即ち、歯牙の漂白方法としては過酸化水素水（30重量%程度）に光と熱とを併用する漂白方法が一般的であり、これは過酸化水素水を浸したガーゼを歯牙の唇面に乗せ、ランプで光を左右から約30分間照射する方法である。この方法では、ランプはできるだけ接近させ、ガーゼが乾燥しないように約5分毎に過酸化水素水の補給を行う。

【0004】

また、ランプによる光の照射に代えて高周波電気メスに装着したスプーン型チ

ップで高周波電流を 1 秒間通電し、8 秒間休止する操作を 6 ～ 8 回繰り返す方法や、ガーゼに浸す代わりに過酸化水素水に増粘剤を混入した溶液（ペースト）を薬剤として使用することにより歯牙に直接適用する方法もあるが、25 重量%を超える過酸化水素は、腐蝕性が強いので取扱を慎重に行う必要があった。

【0005】

その他にも塩酸、過酸化水素水、ジエチルエーテルの混合液を薬剤として使用する漂白方法（改良マキネス漂白方法）や、過ホウ酸ナトリウムの粉末と 30 重量%過酸化水素水とを練和したペーストを薬剤として使用する方法（ウォーキングブリーチ法）、過酸化水素水とオルトリン酸とを混合して成る歯の漂白剤及び漂白方法（特開平 8 - 1 4 3 4 3 6 号公報）、過酸化水素水に無水ケイ酸を混合した漂白剤及び当該漂白剤を塗布することを特徴とする生活歯の漂白方法（特開平 5 - 3 2 0 0 3 3 号公報）、歯科用漂白剤（過酸化尿素水素、過酸化水素カルバミド、カルバミドペルオキシドなど）とマトリックス材料（カルボキシメチレンなど）から成る歯科漂白組成物及びそれらを用いて歯を漂白する方法（特開平 8 - 1 1 3 5 2 0 号公報）など数多くの 30 ～ 35 重量%過酸化水素水と各種器具と他の薬剤との組合せによる漂白剤及び漂白方法が提案されている。しかし、高濃度の過酸化水素を使用する点で前述の場合と同様の問題があった。また、米国で行われている漂白方法の一つとして、過酸化水素水を使用せず 10 重量%程度の過酸尿素を用いた漂白方法もあるが十分な効果は得られていない。

【0006】

前述のような高濃度の過酸化水素水を用いない歯牙の漂白剤及び漂白方法として、光触媒作用を有する二酸化チタンと必要に応じて過酸化水素水とを含む歯牙の漂白方法も提案されている。しかしながら従来の二酸化チタンを用いた漂白方法及び漂白剤は、使用する二酸化チタンのバンドギャップ（アナターゼ型の $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ）の値から紫外光（一般的に波長 380 nm 未満）において触媒活性を示すが、可視光においては殆ど触媒活性を示さない欠点があった。紫外光は人体に為害性があるとされているため口腔内で長時間照射する用途に適さないもので紫外光を殆ど含まない歯科用光源などの光源を用いても効率良く光触媒活性を示す物質を用いた新規な歯牙の漂白方法及び歯牙用漂白剤が求められていたので

ある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、可視光においても高い漂白効果を示す歯牙の漂白方法及び歯牙用漂白剤を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、光触媒物質として水や酸に対する安定性に優れた二酸化チタンを基本とし、これに本出願人がW001/10552号公報で提案した二酸化チタンの酸素サイトの一部を窒素原子で置換するか、二酸化チタン結晶の格子間に窒素原子をドーピングするか、又は二酸化チタンの結晶粒界に窒素原子をドーピングするかの一者以上を行って二酸化チタン結晶に窒素原子を含有させた酸窒化チタンの如き酸窒化チタンを使用すると、従来の二酸化チタンの場合と比較して光吸収スペクトルの吸収端が長波長側にシフトしてより長波長の光で光触媒活性を示すことを利用できて、可視光においても高い光触媒活性を示す歯牙の漂白方法及び歯牙用漂白剤を得ることが可能となることを究明して本発明を完成した。

【0009】

即ち本発明は、酸窒化チタン粉末を含む溶液を歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づいて歯牙を漂白することを特徴とする歯牙の漂白方法と、この歯牙の漂白方法を実施するのに好適な酸窒化チタン粉末を含む溶液である歯牙用漂白剤とに関するものである。歯牙の漂白方法においては特に光として可視光を照射することが好ましい。また歯牙用漂白剤としては、酸窒化チタンが酸化チタン結晶格子中に窒素を含有させたTi-O-N構成を有し可視光領域において光触媒作用を発現する光触媒物質であることが好ましく、この際酸窒化チタンがその外部表面側に窒素を含まない酸化チタンを有するものであることやその表面にセラミックを島状、針状又は網目状に担持したものであることやその表面に電荷分離物質が担持されたものであることが好ましく、そして更に、歯牙用漂白剤が酸窒化チタン粉末を0.01～5重量%含むこ

とや、酸窒化チタン粉末の比表面積が $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることや、歯牙用漂白剤の溶媒が水及び／又はアルコールであるか多価アルコールであることや、更に増粘剤を $0.5 \sim 20$ 重量%含むことや、更に過酸化水素を $1 \sim 20$ 重量%含むことや、更に過酸化尿素を $2 \sim 45$ 重量%含むことが好ましいことも究明したのである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に係る歯牙用漂白剤は、酸窒化チタン粉末を含む溶液であり、好ましくは酸窒化チタンを歯牙用漂白剤全体の $0.01 \sim 5$ 重量%含むものである。酸窒化チタンの粉末としては本出願人が WO 01 / 10552 号公報で提案した、酸化チタン結晶格子中に窒素を含有させた Ti-O-N 構成を有し、可視光領域において光触媒作用を発現する光触媒物質が好ましい。

【0011】

酸窒化チタンは、WO 01 / 10552 号公報に示したような酸窒化チタンや、含水酸化チタンをアンモニアを含む雰囲気、窒素ガスを含む雰囲気又は窒素ガスと水素ガスの混合雰囲気中で熱処理することで形成することができる。また、この酸窒化チタンは本出願人が特開 2002-154823 号公報に示したように、酸化チタンの粉末と尿素を攪拌混合した後、加熱して形成することもできる。

【0012】

また本発明に用いる酸窒化チタンは、WO 01 / 10552 号公報に示したようにその外部表面側に窒素を含まない酸化チタンを有するものであってもよい。これにより、粉末表面の親水性が向上し湿潤状態での漂白性能を向上させることができる。

【0013】

また本発明で用いる酸窒化チタンは、WO 01 / 10552 号公報に示したように、その表面にセラミックを島状、針状又は網目状に担持したものであってもよい。セラミックとしては、例えばアルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、カルシア、リン酸カルシウム、アパタイト、アモルファスの酸化チタン、フッ

素樹脂の中から選ばれた少なくとも一つであることができる。これらのセラミックスは歯牙に沈着した色素を吸収し易く漂白性能を向上させることができる。

【 0 0 1 4 】

また、本発明で用いる酸窒化チタンには特開 2 0 0 1 - 2 0 5 1 0 4 号公報に開示されているように酸窒化チタンのチタンをバナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、パラジウム、プラチナ、イリジウム、ニオブ、モリブデンの少なくとも 1 種で、置換するか、酸化チタン結晶の格子間にドーピングするか又は酸化チタンの多結晶集合体の結晶粒界にドーピングしてなる酸窒化チタンを用いることができる。これら酸窒化チタンは従来の二酸化チタンの場合と比較して光吸収スペクトルの吸収端が長波長側にシフトしてより長波長の光で光触媒活性を示すことが可能である。

【 0 0 1 5 】

また、本発明で用いる酸窒化チタンは、本出願人が特開 2 0 0 1 - 2 0 5 1 0 3 号公報に示したように、その表面に電荷分離物質が担持されたものであってもよい。電荷分離物質は、例えば、Pt, Pd, Ni, RuOx, NiOx, SnOx, AlxOy, ZnOxのうちから選ばれた少なくとも一つであることができる。これらの電荷分離物質は電子又は正孔を捕獲するため、電子と正孔が再結合するのを効果的に防止して、より効率的に光触媒反応を行わせることができ、以って漂白性能を向上させることができる。

【 0 0 1 6 】

酸窒化チタンの配合量が 0.01 重量%未満であると光触媒としての効果が得られ難い傾向があり、5 重量%を超えて配合すると歯牙用漂白剤の透明度が悪化し光透過性の低下により漂白性能が低下する虞があり、より好ましくは 0.01 ~ 2 重量%の範囲である。また、酸窒化チタン粉末の比表面積は、10 ~ 500 m^2/g であることが好ましく、10 m^2/g 未満の比表面積の酸窒化チタン粉末は触媒の活性能が低下する虞があり、500 m^2/g を超える比表面積の酸窒化チタン粉末では作製・入手あるいは使用が困難である傾向が強い。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る歯牙用漂白剤においては酸化チタン粉末を歯牙に効率良く接触させておくために溶媒を使用して歯牙用漂白剤を溶液（ペースト状を含む）とする必要がある。溶液の溶媒としては水及び／又はアルコールが好ましい。中でも水が酸化チタンの反応性の点からは最も好ましく、歯牙用漂白剤の歯牙への付着操作の点からはエタノールや多価アルコールが最も好ましい。多価アルコールの中では、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ソルビトール、マンニトールの単独又は混合物が安全性に優れ歯牙に馴染みが良いので好ましい。

【0018】

本発明に係る歯牙用漂白剤には酸化チタンを歯面により効率良く留めておくため及び歯牙への適用の容易さから、更に増粘剤を歯牙用漂白剤全体の0.5～20重量%含むことが好ましい。配合量が0.5重量%未満では増粘剤を配合する効果が得られ難く、20重量%を超えて配合すると溶液の粘度が高過ぎて歯牙への適用時の操作性が悪化する虞がある。本発明で使用する増粘剤は、従来から歯科で用いられている増粘剤が特に制限されることなく使用可能で、例えば、繊維素グルコース酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルセルロースカルシウム、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルソース、ポリビニルピロリドンなどの合成添加物や、グアーガム、カジブピーンガム、タラガム、タマリンドシードガム、アラビアガム、トラガントガム、カラヤガム、アルギン酸、カラギナン、キサンタンガム、ジェランガム、カードラン、キチン、キトサン、キトサミンなどの天然増粘材、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウムナトリウム、シリカ粉末、非晶質含水ケイ酸、ヒュームドシリカ（ヒュームドシリカ）などの無機質増粘剤を例示することができる。増粘剤による適度な粘度は実験の結果300～10,000cps（25℃）の範囲が好ましいことが確認されている。この粘度を得るための増粘剤の配合量は前述の範囲内で増粘剤の種類により様々

であるが、例えば増粘効果の大きい繊維素グルコース酸ナトリウムなどでは0.5～8%程度でよく、メチルセルロースなどでは15%以上の配合量が必要であり、このように適当な配合量は各増粘剤毎に個別に定められる。

【0019】

本発明に係る歯牙用漂白剤には、酸窒化チタン粉末と低濃度の過酸化水素水の相乗効果による漂白作用を得るために、更に過酸化水素を歯牙用漂白剤全体の1～20重量%含んでもよい。過酸化水素の配合量が1重量%未満では過酸化水素を配合する効果が得られ難く、20重量%を超えて配合すると過酸化水素の腐蝕性による生体への悪影響が懸念される。酸窒化チタン粉末に光を照射すると電子と正孔を生じ、それが過酸化水素と反応して活性酸素が生じる。この活性酸素は、オゾンよりも強力な酸化力を持ち、ほぼ全ての有機物を炭酸ガスにまで酸化分解することができる。バンドギャップの比較的大きいn型半導体酸化チタン粉末体であっても、例えば3%過酸化水素水との溶液として使用した場合、光の照射により容易に強力な酸化力を有する活性酸素を生じ、単独使用と比較して電荷分離、電子ホールの易動度、プロトンや水酸基との反応性などの値が上昇し過酸化水素水自身の酸化作用と重なって相乗作用を得ることが可能である。

【0020】

本発明に係る歯牙用漂白剤には、より高い漂白効果を得るために、更に過酸化尿素を歯牙用漂白剤全体の2～45重量%含むこともできる。過酸化尿素の配合量が2重量%未満では過酸化尿素を配合する効果が得られ難く、45重量%を超えて配合すると過酸化尿素による安全性が低下する虞がある。

【0021】

本発明に係る歯牙用漂白剤は酸窒化チタンを含む溶液であって、例えば、この溶液の形態で使用する事が可能であり、また過酸化水素及び／又は過酸化尿素を配合した場合には、これらの成分を別体として適宜組合せた形態で用意して使用時に混合して用いることも可能であり、その提供する形態は特に制限されるものではない。その他、本発明に係る歯牙用漂白剤には甘味料、香料、防腐剤などの通常の添加剤を含有してもよいのは勿論である。

【0022】

本発明に係る歯牙の漂白方法は、先ず、前記した酸窒化チタン粉末を含む溶液を歯牙表面に付着させる。最も簡易に歯牙表面に付着させる方法としては歯牙用漂白剤である光触媒作用を有する酸窒化チタン粉末を含む溶液を筆などを用いて歯牙に直接塗布する方法がある。その他にも、前述の歯牙用漂白剤を布、紙、ガラスクロス、セラミックスペーパー、有機ゲル、無機ゲルなどに含浸し、それを歯面に付着させ光を照射する方法を例示することができる。その他、前記歯牙用漂白剤を適当な例えばマウスガード状の担体に保持してこれを歯又は歯列に装着して付着させる方法など適宜の方法・手段を利用することもできる。

【 0 0 2 3 】

本発明に用いられる光の光源（照射器具）としては、一般に白熱灯、蛍光灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀灯、UVランプなどが例示されるが、安全性、簡便性、漂白効果の点から、特にLED（発光ダイオード）、半導体レーザー、ランプ（ペンライト）などが好ましい。照射する光は、光触媒作用による活性酸素の発生及びその酸化作用の点からは紫外線などエネルギーの大きな短波長の光を多く含む光が望ましいが、紫外線は人体に炎症や癌を引き起こし有害であるため、安全性の面から可視光を用いることが好ましく、中でもエネルギーの大きな紫及び／又は青の光が最も好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明に係る歯牙の漂白方法は、光触媒作用を有する酸窒化チタンを含む溶液である前記歯牙用漂白剤をを例えば歯面に塗布し光を照射する処置を数回繰り返すことにより実施される。これらの塗布及び光照射の回数は、歯牙の変色度の程度に応じて適宜調整すればよい。塗布及び光照射の操作は、通常約15～20分おきに新たな溶液を歯牙に適用すればよく、その間隔及び頻度は歯牙の状態や歯牙用漂白剤の配合に応じて適宜設定すればよい。本発明に係る歯牙の漂白方法は無髄歯、有髄歯の双方の漂白に有効であり、それらの歯牙を安全且つ簡便に漂白する上で顕著な効果を発揮する。

【 0 0 2 5 】

【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は当該実施例に

よって何ら限定されるものではない。

【0026】

＜歯牙用漂白剤の作製＞

表1～13に示すように溶媒として水、エタノール、グリセリン、ポリエチレングリコール（重量平均分子量200）、ソルビトールの一者又は複数を攪拌しながら酸化チタン粉末を投入・分散後、必要により増粘剤〔ケイ酸マグネシウムナトリウム、シリカ微粉末（商品名：アエロジルR972，日本アエロジル社製）〕を少量ずつ加え歯牙用漂白剤を作製し遮光容器内に封入した。

【0027】

酸化チタン粉末としては、

＜粉末A＞

特開2002-154823号公報に示されているように、市販の二酸化チタン粉末（商品名：ST-01，石原産業製）と尿素とを攪拌混合した後、450℃，30分熱処理して作製したもの（比表面積 $280\text{ m}^2/\text{g}$ ）。

＜粉末B＞

WO01/10552号公報に示されているように、市販の二酸化チタン粉末（商品名：ST-01，石原産業製）をアルゴンとアンモニアとの混合ガス雰囲気中で600℃，3時間熱処理して作製したもの（比表面積 $67\text{ m}^2/\text{g}$ ）。

＜粉末A-Ap＞

前記粉末Aの表面に、WO01/10552号公報に示されている方法によりアパタイトを担持させたもの。

＜粉末B-Ap＞

前記粉末Bの表面に、WO01/10552号公報に示されている方法によりアパタイトを担持させたもの。

＜粉末A-Pt＞

前記粉末Aの表面に特開2001-205103号公報に示されている方法によりプラチナを担持したもの。

＜粉末B-Pt＞

前記粉末Bの表面に特開2001-205103号公報に示されている方法に

よりプラチナを担持したもの。

を使用した。

【0028】

また、混合直後から酸化チタン内の金属成分（実施例ではプラチナ）と過酸化水素とが反応を開始してしまうような成分の場合には、2成分以上に分離して作製しておき、歯面への適用の直前に2成分以上から成る歯牙用漂白剤を混合して使用する（実施例19, 25, 26, 45, 51, 52）。また、過酸化尿素を水分と混合するとその直後から過酸化尿素が水分により徐々に分解を始めてしまうので、過酸化尿素と水分とを混合する成分の場合には、2成分以上に分離して作製しておき、歯面への適用の直前に2成分以上から成る歯牙用漂白剤を混合して使用する必要がある（実施例26, 52）。なお、本実施例では2成分以上に分かれる歯牙用漂白剤については各成分を等量（重量）で混合した。なお、従来の酸化チタン粉末として酸化チタン粉末（商品名：ST-01, 石原産業製）を用いた場合を比較例1とした。

【0029】

【表1】

	(重量%)				
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
粉末A	0.05	0.05	0.05	0.10	0.8
水	残部	残部		残部	残部
エタノール		40			
グリセリン			残部	40	
ポリエチレングリコール					40
ケイ酸マグネシウムナトリウム	3	3			
シリカ微粉末			5	5	5
計	100	100	100	100	100

【0030】

【表 2】

(重量%)

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
粉末 A-P t	0.05	0.05	0.05	0.10	0.8
水	残部	残部		残部	残部
エタノール	10	40			10
グリセリン			残部	40	
ポリエチレングリコール			20		40
ケイ酸マグネシウムナトリウム	3	3			
シリカ微粉末				5	10
計	100	100	100	100	100

【0031】

【表 3】

(重量%)

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
粉末 A-A p	0.05	0.05	0.05	0.10	0.5
水	残部	残部		残部	残部
エタノール		40		10	
グリセリン			残部	35	
ポリエチレングリコール					35
ケイ酸マグネシウムナトリウム	10	5			
シリカ微粉末			1	3	5
計	100	100	100	100	100

【0032】

【表 4】

(重量%)					
	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	
粉末 A	0.05	0.05			0.05
粉末 A - P t				0.05	
粉末 A - A p			0.05		
水	残部	残部	残部	残部	残部
過酸化水素	2.91	4.85	2.91		2.91
ケイ酸マグネシウムナトリウム	3		5	3	3
計	100	100	100	100	100

【0033】

【表 5】

(重量%)					
	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
粉末 A	0.05	0.10			
粉末 A - P t			0.05	0.10	0.8
過酸化尿素	10	15	5	20	15
エタノール			残部		5
グリセリン		残部		35	残部
ジエチレングリコール			10	残部	
ソルビトール	残部				
シリカ微粉末	7		10	5	12
計	100	100	100	100	100

【0034】

【表 6】

(重量%)					
	実施例 25		実施例 26		
粉末 A-P t	0.05		1		
過酸化水素		2.91		10	
過酸化尿素	20		30		
水		残部		残部	
エタノール		10	40		35
グリセリン	残部				残部
ジエチレングリコール			残部		
ケイ酸マグネシウムナトリウム		3		3	3
シリカ微粉末	5		7		3
計	100	100	100	100	100

【0035】

【表 7】

(重量%)					
	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31
粉末 B	0.2	0.2	0.2	0.5	1.0
水	残部	残部		残部	残部
エタノール		40			
グリセリン			残部	40	
ポリエチレングリコール					40
ケイ酸マグネシウムナトリウム	3	3			
シリカ微粉末			5	5	5
計	100	100	100	100	100

【0036】

【表 8】

(重量%)

	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36
粉末 B-P t	0.2	0.2	0.2	0.5	1.0
水	残部	残部		残部	残部
エタノール	10	40			10
グリセリン			残部	40	
ポリエチレングリコール			20		40
ケイ酸マグネシウムナトリウム	3	3			
シリカ微粉末				5	10
計	100	100	100	100	100

【0037】

【表 9】

(重量%)

	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41
粉末 B-A p	0.05	0.05	0.05	0.10	0.5
水	残部	残部		残部	残部
エタノール		40		10	
グリセリン			残部	35	
ポリエチレングリコール					35
ケイ酸マグネシウムナトリウム	10	5			
シリカ微粉末			1	3	5
計	100	100	100	100	100

【0038】

【表 10】

(重量%)					
	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45	
粉末 B	0.2	0.2			0.2
粉末 B - P t				0.2	
粉末 B - A p			0.2		
水	残部	残部	残部	残部	残部
過酸化水素	2.91	4.85	2.91		2.91
ケイ酸マグネシウムナトリウム	3		5	3	3
計	100	100	100	100	100

【0039】

【表 11】

(重量%)					
	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50
粉末 B	0.2	0.5			
粉末 B - P t			0.2	0.5	1.0
過酸化尿素	10	15	5	20	15
エタノール			残部		5
グリセリン		残部		35	残部
ジエチレングリコール			10	残部	
ソルビトール	残部				
シリカ微粉末	7		10	5	12
計	100	100	100	100	100

【0040】

【表 1 2】

(重量%)					
	実施例 51		実施例 52		
粉末 B-P t	0.2		2.0		
過酸化水素		2.91		10	
過酸化尿素	20		30		
水		残部		残部	
エタノール		10	40		35
グリセリン	残部				残部
ジエチレングリコール			残部		
ケイ酸マグネシウムナトリウム		3		3	3
シリカ微粉末	5		7		3
計	100	100	100	100	100

【0041】

【表 1 3】

(重量%)		
	比較例 1	比較例 2
従来の二酸化チタン粉末	0.05	
過酸化水素		35
水	残部	残部
エタノール		10
ケイ酸マグネシウムナトリウム	5	2
シリカ微粉末		5
計	100	100

【0042】

<使用方法>

- 1) 前準備として対象となる歯牙表面の歯垢、歯石、タールなどを超音波スケーラーで除去した。
- 2) 歯牙表面を通法によりラバーカップなどで清掃の後、乾燥した。

3) 簡易防湿を行った。

4) 表面に前記実施例、比較例の歯牙用漂白剤を塗布し、歯科用可視光照射器（商品名：ラボライトLVII，ジーシー社製）を用いて光照射を行った。なお、1回の照射時間を5分とし、歯面から照射器の距離は約1cmとした。

5) 15～20分おきに新たな歯牙用漂白剤の塗布及び光照射を繰り返した。

6) 漂白の効果は、漂白前後の歯牙の色をビデオカメラで撮影しておいて、漂白後にその映像を患者に見せて、「+++：患者が著しく満足した」，「++：患者が或る程度満足する漂白効果があった」，「+：漂白効果が認められるがやや変色が残る患者が満足しなかった」にてその効果を評価した。結果を表7に纏めて示す。

【0043】

<使用方法2>

前記の方法にて歯面清掃処置をした後、実施例8，17，21，34，43，47に対しては歯牙用漂白剤をペーパーセラミックス（ノリタケカンパニーリミテッド製）に染み込ませ歯面に装着させその上から可視光の照射を行った。

【0044】

【表 1 4】

	部位	累計光照 射時間 (分)	効果		部位	累計光照 射時間 (分)	効果
実施例 1	上顎左 1	90	+++	実施例 28	上顎左 1	85	+++
実施例 2	上顎左 2	100	+++	実施例 29	下顎右 2	80	+++
実施例 3	上顎右 1	80	+++	実施例 30	下顎左 3	95	+++
実施例 4	上顎左 3	90	+++	実施例 31	上顎右 2	90	++
実施例 5	上顎右 2	100	++	実施例 32	上顎左 1	80	++
実施例 6	下顎左 1	70	+++	実施例 33	上顎左 1	70	+++
実施例 7	下顎左 2	65	+++	実施例 34	上顎右 2	90	+++
実施例 8	上顎右 3	80	+++	実施例 35	上顎右 3	75	+++
実施例 9	上顎右 3	90	+++	実施例 36	上顎左 1	75	++
実施例 10	上顎左 2	80	+++	実施例 37	上顎右 2	115	+++
実施例 11	上顎右 2	120	+++	実施例 38	下顎左 3	110	+++
実施例 12	下顎左 3	100	+++	実施例 39	上顎左 1	70	+++
実施例 13	下顎左 2	90	++	実施例 40	上顎右 2	75	+++
実施例 14	下顎右 1	90	+++	実施例 41	下顎右 1	85	+++
実施例 15	下顎右 2	80	+++	実施例 42	下顎左 2	105	++
実施例 16	下顎左 2	100	++	実施例 43	上顎左 1	95	++
実施例 17	下顎左 1	90	++	実施例 44	下顎左 3	110	++
実施例 18	上顎左 1	120	++	実施例 45	上顎右 2	90	++
実施例 19	上顎右 2	100	++	実施例 46	下顎左 2	95	++
実施例 20	下顎左 1	90	++	実施例 47	下顎左 2	55	+++
実施例 21	下顎左 2	60	+++	実施例 48	上顎右 2	45	+++
実施例 22	上顎右 3	50	+++	実施例 49	上顎右 3	40	+++
実施例 23	上顎右 3	30	+++	実施例 50	下顎左 1	45	+++
実施例 24	上顎左 2	55	+++	実施例 51	上顎左 2	50	+++
実施例 25	上顎左 2	65	+++	実施例 52	上顎右 1	65	+++
実施例 26	上顎右 1	70	+++	比較例 1	上顎右 3	120	+
実施例 27	下顎左 2	100	+++	比較例 2	上顎左 2	100	++

【 0 0 4 5】

前記の結果から明らかなように本発明に係る歯牙の漂白方法及び歯牙用漂白剤は、可視光の照射においても高い漂白効果を持ち、比較例 2 のように 3 0 重量%を超える高い過酸化水素を用いずに歯牙の漂白を行えることが確認された。

【 0 0 4 6】

【発明の効果】

以上に詳述したように、本発明に係る歯牙の漂白方法及び歯牙用漂白剤は、光触媒物質として水や酸に対する安定性に優れた二酸化チタンを基本とし、二酸化チタンの酸素サイトの一部を窒素原子で置換するか、二酸化チタン結晶の格子間に窒素原子をドーピングするか、又は二酸化チタンの多結晶集合体の結晶粒界に窒素原子をドーピングするかの一者以上を行って得た酸窒化チタンを使用することにより、従来の二酸化チタンの場合と比較して光吸収スペクトルの吸収端が長波長側にシフトしてより長波長の光で光触媒活性を示すことを利用した結果、歯科で一般に用いられている歯科用可視光線照射器を用いても高い漂白効果を示す優れた効果を有する歯牙用漂白剤であり、この歯牙用漂白剤を使用する歯牙の漂白方法は前記効果をそのまま有して歯牙の漂白を効果的に行うことを可能とするものであり、歯牙の漂白分野において貢献するところの非常に大なるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光においても高い漂白効果を示す歯牙の漂白方法及び歯牙用漂白剤を提供する。

【既決手段】 歯牙の漂白方法は、酸窒化チタン粉末を含む溶液を歯牙表面に付着させ、当該部分に光を照射することにより生ずる光触媒作用に基づいて歯牙を漂白する方法であり、この方法を実施するのに好適な歯牙用漂白剤は、酸窒化チタン粉末を含む溶液である。歯牙用漂白剤の酸窒化チタン粉末は酸化チタン結晶格子中に窒素を含有させた $Ti-O-N$ 構成を有し可視光領域において光触媒作用を発現する光触媒物質であることが好ましく、酸窒化チタン粉末を $0.01 \sim 5$ 重量%含むこと、酸窒化チタン粉末の比表面積が $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であること、歯牙用漂白剤の溶媒が水及び／又はアルコールであること、更に増粘剤を $0.5 \sim 20$ 重量%含むこと、更に過酸化水素を $1 \sim 20$ 重量%含むこと、更に過酸化尿素を $2 \sim 45$ 重量%含むことが好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000181217]

1. 変更年月日

1991年 6月12日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都板橋区蓮沼町76番1号

氏 名

株式会社ジーシー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003609]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

氏 名

株式会社豊田中央研究所